

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

## 公開特許公報

昭52—151133

⑤Int. Cl<sup>2</sup>.

識別記号

⑥日本分類

庁内整理番号

④公開 昭和52年(1977)12月15日

C 07 C 39/08

16 C 411

6374—43

C 07 C 37/00

16 C 411.1

6374—43

C 07 C 39/12 //

16 D 1

6532—44

B 01 J 23/40

16 B 67

6956—43

B 01 J 23/74

16 C 64

7330—43

C 07 C 102/00

13(9) G 2

6703—4A

C 07 C 103/12

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ジヒドロキシベンゼン類の製造方法

⑫発明者 小暮靖雄

横浜市戸塚区飯島町2070

⑯特 願 昭51—66417

⑰出 願 人 三井東圧化学株式会社

⑱出 願 昭51(1976)6月9日

東京都千代田区霞が関三丁目2

⑫発明者 清浦忠光

番5号

鎌倉市梶原1471

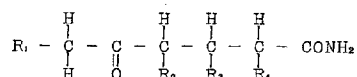
### 明 細 書

#### 1. 発明の名称

ジヒドロキシベンゼン類の製造方法

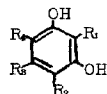
#### 2. 特許請求の範囲

##### 1. 一般式



(式中、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ および $\text{R}_4$ は、同一または異っており、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、またはフェニル基を表わす)で示される、5-オキソーヘキササン酸アミド類を脱水素触媒と接触させることを特徴とする、

##### 一般式



(式中、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 、および $\text{R}_4$ は、前記と同一の意味を表わす)で示されるジヒドロキシベンゼン類の製造方法

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明はジヒドロキシベンゼンまたはジヒド

ロキシベンゼン誘導体の新規な製造法に関するものである。

これらの化合物は、接着剤、染料、農医薬、およびホルマリンとの共重合体等の製造原料として重要な化合物である。

ジヒドロキシベンゼン類の製造法は、種々の方法が公知であり Ger Offen 2,412,371には、5-オキソーヘキササン酸エステル類を出発物質として、高温で、白金、パラジウム、ニッケルまたは銅等の金属触媒と接触させ、脱水素環化してジヒドロキシベンゼン類を製造する方法が開示されている。

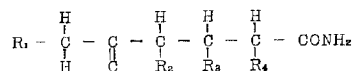
しかし、この特許記載の方法では、タールが副生し生成物を着色するので収率が劣る欠点がある。

すなわち、ジヒドロキシベンゼン類とともにタールの副生を伴うと、これを精製し除去する必要がある、ジヒドロキシベンゼン類は精製工程中で変質し易い化合物であるため、副生したタールを含むジヒドロキシベンゼン類の、精製

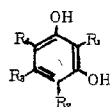
後の収率は、かなり低下する。

本発明者らは、ヒドロキシベンゼン類の製造法に関し前記の問題のない製造法を提供する目的で、鋭意研究を行った結果、出発物質として5-オキソヘキサン酸エステルの代わりに、新規な化合物である5-オキソヘキサン酸アミドを用いたところ、タールの副生を伴わず、収率よくジオキシベンゼンを製造することを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、一般式

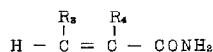


(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ および $\text{R}_4$ は、同一または異なり、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、またはフェニル基を表わす)で示される新規化合物5-オキソヘキサン酸アミド類を高温で、脱水素触媒と接触させて得られた反応混合物から一般式



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ および $\text{R}_4$ は、前記と同一の

す)で示されるケトンと、一般式



(式中、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ は、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ と同一の意味を表わす)で示される不飽和脂肪酸アミドとを塩基性触媒の存在下、液相で常圧～100 kg/cm<sup>2</sup>の圧力、40～300℃の範囲温度で、1～6時間反応させて得ることが出来る。反応に供するケトンと不飽和脂肪酸アミドのモル比(ケトン/アミド)は、5～20の範囲が好ましい。塩基性触媒としては、アルカリ金属水酸化物、アルコール、アルカリ土類水酸化物・炭酸塩・水酸化物、脂肪族・芳香族アミン、塩基性イオン交換樹脂が有効である。

上記触媒の使用量は、不飽和脂肪酸アミドの1モルに対し、0.001～0.1モルの範囲である。

本発明の製造方法には触媒を用いる、触媒としては、通常有機化合物の脱水素反応に使用されている物が適し、とくに、パラジウム、白金、ニッケル、銅が好ましい触媒成分であり、これ

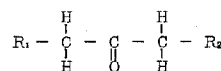
意味を表わす)で示されるジヒドロキシベンゼン類を回収することからなる、ジヒドロキシベンゼン類の新規な製造方法である。

本発明の製造方法では、反応生成物の収率が良くタールの副生を伴わないため、精製工程の簡略化が出来る。そのため収率の低下もなく、良好な収率でジヒドロキシベンゼン類が得られる。

以上のように本発明は、出発物質として新規な化合物を用いる新規な製造法で、かつ工業的にも有利なジヒドロキシベンゼン類の製造方法である。

つぎに本発明の、ジヒドロキシベンゼン類の製造方法について、詳しく述べる。

本発明で出発物質として用いる5-オキソヘキサン酸アミド類は新規化合物で、一般式



(式中、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ は、水素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、またはフェニル基を表わ

らの金属の1種もしくは2種以上の混合物を単独、または担体に担持した物を使用する。触媒の担体には、たとえば、炭素、二酸化硅素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、またはこれら物質の2種以上の混合物が用いられる。とくに、好ましい触媒系としては、炭素に担持したパラジウムまたは／および白金である。

反応は液相もしくは気相、好ましくは気相で行なわしめる。気相での反応は、触媒と反応混合物との分離が容易な利点がある。

本発明の製造方法は気相で実施する場合の反応条件はつぎのようである。

出発物質である5-オキソヘキサン酸アミド類は、他の不活性な有機化合物、たとえば、ベンゼン、シクロヘキサン等、または無機化合物、たとえば、窒素もしくは炭酸ガス、とともに加熱し、希釈されたガス状反応原料として反応に供する。さらに、この反応原料中に水素ガスを混合してもよく、水素ガスを添加することによって触媒の活性低下を防止することが出来る。

水素ガスの混合量は出発物質である5-オキソヘキサン酸アミド類1モルに対して0.2~10モルの範囲が適している。

反応温度は、100~500℃の範囲、好ましくは、200~400℃の範囲が選ばれる、最適の温度は使用する脱水素触媒の種類により異なる。

最適の温度に加熱した固定床もしくは流動床の触媒に前記のガス状混合反応原料を接触させる。この時、反応原料の供給量は触媒1mlに対し5-オキソヘキサ酸アミド類として毎時、0.1~5gの範囲である。反応圧力は常圧ないし10kg/cm<sup>2</sup>の範囲が適している。

触媒床を通過した反応混合物は、冷却すると凝縮物を与え、この凝縮物から目的物を常法により分離する。未反応物は回収して反応系にリサイクルを行なう。一方、本発明の製造法を液相で実施する場合は、不活性溶媒中で行なう。溶媒として、トルエン、キシレン、ジフェニルエーテル、ハロゲン化芳香族類、またはパラフィン類が用いられる。反応温度は50~300℃、

窒素ガス3モル、窒素ガス32モルの組成の混合物を加熱しガス状で、335~340℃に加熱した触媒を充填した反応管を通過させた。5-オキソヘキサン酸アミドの供給量は触媒の1ml当り毎時、0.21gである。

2時間反応させ、反応が定常的になってから生成ガス混合物を2時間、-6℃に冷却してあるトラップに通し、反応生成物を捕集した。

反応生成物を分析した結果、未反応の5-オキソヘキサン酸アミド79wt%、レゾルシン7.0wt%、ジヒドロレゾルシン4.2wt%、フェノール1.2wt%であった。

#### 実施例2

実施例1と同様の反応管と反応方法により、用いる触媒と反応物質を変えて反応させた。

触媒は銅20wt%、クロム5wt%、残りは珪藻土であって、2%φ×4%の錠剤である。

反応開始前に450℃でH<sub>2</sub>10%、N<sub>2</sub>90%の混合ガスを3時間流して触媒を活性化した。

4-メチル-5-オキソヘキサン酸アミド

水素分圧1~20気圧の範囲で、気相で実施すると同様の触媒の存在下に反応させる。用いる溶媒に対する5-オキソヘキサン酸アミド類のモル比(溶媒/アミド)は5~100の範囲が用いられ、用いたアミドに対し1~10wt%の触媒を使用する。反応に要する時間は0.5~3時間の範囲である。

以下実施例および比較例により本発明を説明する。

#### 実施例1

内径18%、長さ500%のガラス製反応管にニッケルおよびクロムを珪藻土に担持した触媒30mlを充填し、外部から加熱出来るようにした。充填した触媒は、その組成が、ニッケル15%(重量)、クロム5%(重量)残りが珪藻土であり、直径2%、長さ4%の錠剤に成型したものである。反応開始(原料装入)に先立って、400℃で5時間、水素ガスと窒素ガスとの混合物(H<sub>2</sub>含量10%)を流し、触媒の活性化を行なった。

5-オキソヘキサン酸アミド1モルに対し、水

1モル、水素5モル、窒素3モルの組成を持つ反応原料混合物を5時間反応管に流入させた。

4-メチル-5-オキソヘキサン酸アミドの供給量は毎時、触媒1ml当たり0.17gである。

反応開始3時間後から、生成物のトラップを開始し、生成物を2時間捕集した。反応生成物60gが得られた。

反応生成物を分析した結果、未反応4-メチル-5-オキソヘキサン酸アミド54wt%、4-メチル-レゾルシン22wt%、4-メチル-シクロヘキサン-1,3-ジオン13.5wt%が生成物中に含有されていた。

#### 実施例3

実施例1と同様の反応器と方法とで5-オキソヘキサン酸アミド1モル、水素8モル、窒素5モルから成る反応混合物を反応させた。反応器には、パラジウム1.5wt%、白金0.5wt%を担持した粒状の活性炭(20 mesh)35mlが充填されて居り、触媒床は外部より電気炉で320℃に加熱されている。

5-オキソ-ヘキサン酸アミドの供給量は毎時単位触媒当り  $0.3\text{g}/\text{mL Cat/hr}$  である。反応開始5時間後に反応生成物の補集を開始し、5時間補集を行つた。生成物の補集量は  $39.4\text{g}$  である。補集物の分析から5-オキソ-ヘキサン酸アミドの転化率35%、レゾルシンへの選択率83%であつた。補集液は淡黄色澄明でそのまま蒸溜し、5%  $\text{H}_2$  で  $130 \sim 140^\circ\text{C}$  の溜出物(レゾルシン)  $11.7\text{g}$  を得た。反応した5-オキソ-ヘキサン酸アミド基準で、74.7%のレゾルシン収率である。

#### 比較例 1

実施例3と全く同様の反応方法と装置で、反応物質を5-オキソ-ヘキサン酸メチルエステルに代へて反応させた。5-オキソ-ヘキサン酸メチルエステルの供給量は  $0.355\text{g}/\text{mL Cat/hr}$  である。反応開始5時間後に反応生成物の補集を開始し、5時間補集を続行した。生成物の補集量は  $37.2\text{g}$  であつた。補集物の分析から、5-オキソ-ヘキサン酸メチルエステルの転化率30%、レゾルシンへの選択率80%であつた。

補集液は黒褐色で不澄明であり、そのまま蒸溜するのに適さないため、粉末活性炭により精製処理してから蒸溜し5%  $\text{H}_2$  で  $130 \sim 140^\circ\text{C}$  の溜出物(レゾルシン)  $8.56\text{g}$  を得た。反応した5-オキソ-ヘキサン酸メチルエステル基準で64.0%であつた。

#### 実施例 4

実施例3と同様の装置と方法で、原料のみを2-メチル-4フェニル-5-オキソ-ヘキサン酸アミドに代へて反応させた。2時間で反応物が  $5.2\text{g}$  補集された。反応後の補集物を分析した結果、未反応アミド62 wt%、4-メチル-6-フェニル-レゾルシン18 wt%、オルト-フェニル-フェノール21 wt%、であつた。

特許出願人 三井東圧化学株式会社